Über 1,4 Kresol-3-merkaptan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Karl Arnold

aus Marburg

Marburg i. H.
Chr. Schaaf, Spezialdruckerei für Dissertationen.
1915.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 13. Juni 1914.

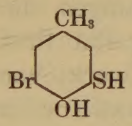
Berichterstatter: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Das 1,4 Kresol-3-merkaptan ist als solches nicht bekannt, wohl aber ist es in seinen Bromderivaten von Zincke und Kempf[1]) erhalten worden. Aus dem Kaliumsalz der 1,4 Kresol-3-sulfosäure wurde durch Behandeln mit der berechneten Menge Brom das 5 Brom-1,4-kresol-3-sulfosaure Kalium und aus diesem über das Sulfochlorid das 5 Brom-1,4-kresol-3-merkaptan dargestellt.

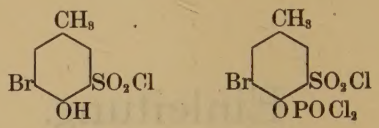


Die Darstellung der Sulfochloride mit Phosphorpentachlorid aus Verbindungen mit freier Oxygruppe hatte gezeigt, daß Phosphorpentachlorid auch auf die OH-Gruppe einwirkt unter Bildung von Phosphorsäureestern[2]). Das aus diesem Grunde von Zincke und Kempf eingeführte Bromatom in Orthostellung gewährte nur einen teilweisen Schutz gegen die Esterbildung. Sie erhielten bei der Behandlung des

1) Ber. 44, 413.

2) Anschütz, Annalen 358, 95. Zincke und Brune, Ber. 40, 3039.

5 Brom-1,4-kresol-3-sulfosauren Kaliums mit Phosphorpentachlorid stets zwei Produkte: 5 Brom-1,4-kresol-3-sulfochlorid und den Dichlorphosphorsäureester dieses Chlorids.



Eine einfache und sehr wirksame Methode, um diesem Übelstande abzuhelfen gibt E. Fischer[1]) in seiner Abhandlung: „Über die Carbmethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren", an. Bei seinen Versuchen wurde durch Behandeln mit chlorkohlensaurem Methyl das Wasserstoffatom der Oxygruppe durch den Kohlensäureester ersetzt, die entstandene Carbmethoxyverbindung ist gegen das die Veresterung bewirkende Phosphoroxychlorid beständig.

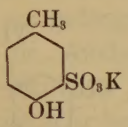
Meine Untersuchungen, die ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke ausführte, hatten den Zweck, von dem Kaliumsalz der p-Kresol-3-sulfosäure ausgehend, über das p-Kresol-3-sulfochlorid zu dem 1,4-Kresol-3-merkaptan zu gelangen. Zum Schutze der Oxygruppe gegen die Einwirkung von PCl_5 wurde die Methode von Fischer, die von Zincke und Ebel[2]) mit gutem Erfolge auf die Phenolsulfosäuren übertragen worden war, angewandt.

Als Ausgangsmaterial diente das nach den Angaben von Kempf[3]) hergestellte 1,4-Kresol-3-sulfo-

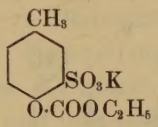
1) Ber. 41, 2875; 42, 215; 42, 1015.
2) Ber. 47. 923 u. 1100.
3) Ber. 44, 417.

saure Kalium (I). Durch Lösen in etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge und Schütteln mit chlorkohlensaurem Äthyl erhält man das 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfosaure Kalium (II) in guter Ausbeute, unter gleichzeitiger Bildung von Kochsalz.

I.



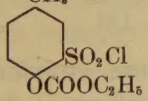
II.



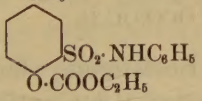
Die Carbäthoxyverbindung ist gegen kaltes und heißes Wasser beständig, sodaß man die Ausbeute durch Eindampfen der Mutterlauge auf dem Wasserbade vergrößern kann, ebenso übt Alkali in der Kälte keinen Einfluß aus.

Durch Behandeln des 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfosauren Kaliums mit Phosphorpentachlorid erhält man das 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfochlorid (III) in guter Ausbeute. Das Sulfochlorid ist gegen kaltes und heißes Wasser äußerst beständig, eine Eigenschaft, die bisher von sehr wenig Sulfochloriden bekannt ist. Näher charakterisiert wurde es durch das 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfanilid (IV).

III.



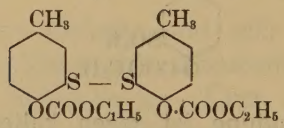
IV.



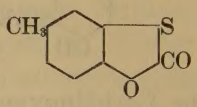
Zu einem überraschenden Ergebnisse führte die Reduktion des Carbäthoxykresol-sulfochlorides

in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure. Das zu erwartende 1,4-Carbäthoxykresol-3-merkaptan entsteht nur als Nebenprodukt und oxydiert sich zu 1,4-Carbäthoxykresol-3-disulfid (V). Als Hauptprodukt geht aus der Reduktion ein sehr schön kristallisierender Körper hervor, der als 1,4-Kresol-3-merkaptancarbonat (VI) aufzufassen ist.

V.

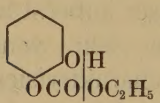


VI.

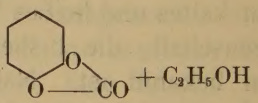


Er erinnert an das Carbonat des Brenzkatechins, das von Lindenberg[1]) unter anderem aus dem Carbonsäureäthylester (VII) des Brenzkatechins erhalten wurde. Bei der Destillation spaltet dieser Ester Alkohol ab und geht in das Brenzkatechincarbonat (VIII) über. In gleicher Weise ist die Entstehung des 1,4-Kresol-3-merkaptancarbonats zu denken (IX und X).

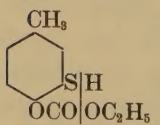
VII.



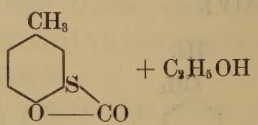
VIII.



IX.



X.

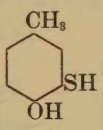


Eine Bestätigung fand diese Annahme in der Reduktion des 1,4-Carbäthoxykresol-3-disulfids

1) Annalen 300, 141.

in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure. Durch den naszierenden Wasserstoff wird das Molekül gesprengt und das sich bildende Carbäthoxykresolmerkaptan geht unter Abspaltung von Alkohol in das Kresolmerkaptankarbonat über. Wurde die Reduktion des 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfochlorids mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung ausgeführt, so gelangte man zu demselben Resultat, doch war die Ausbeute an Kresolmerkaptankarbonat nicht so gut. Das Karbonat des Kresolmerkaptans ist sehr beständig und unzersetzt destillierbar. Es zeichnet sich durch einen eigenartigen an Zimtsäure erinnernden Geruch aus. In alkoholischer Lösung ist es mit Alkali verseifbar zu 1,4-Kresol-3-merkaptan (XI).

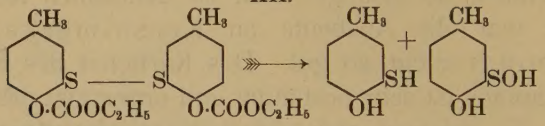
XI.



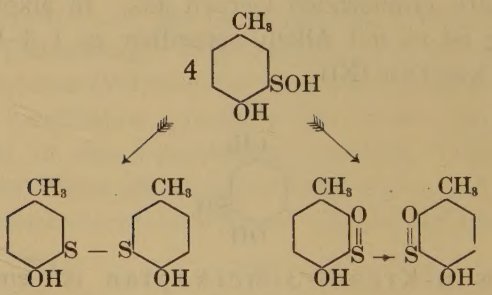
Das p-Kresol-3-merkaptan ist eine leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit und wie die meisten Merkaptane mit Wasserdämpfen flüchtig, doch wird es am besten durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt. Versuche, das entsprechende 1,4-Kresol-3-disulfid herzustellen, mißlangen. Mit Ferrichlorid und Ferricyankalium wurden schwer lösliche Eisenverbindungen erhalten, die nicht näher untersucht wurden. Ein weiterer Weg aus dem 1,4-Carbäthoxykresol-3-disulfid durch Verseifen der Carbäthoxygruppe das 1,4-Kresol-3-disulfid zu erhalten, hatte keinen Erfolg. Die Carbäthoxygruppe wurde zwar durch Alkali abgespalten, aber zu gleicher Zeit

fand auch Reduktion des Disulfids zum 1,4-Kresol-3-merkaptan, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von 1,4-Kresol-3-sulfinsäure, statt. Man muß die Sprengung des Disulfids durch Alkali so annehmen, daß sich einesteils 1,4-Kresol-3-merkaptan, andernteils 1,4-Kresol-3-sulfensäure[1]) bildet.

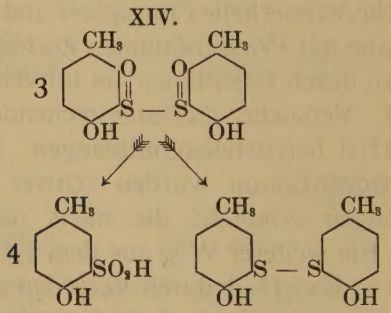
XII.



XIII.



XIV.

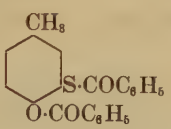


1) Für die Verbindung S—OH wurde der von Fries (Ber. 45. 2965) vorgeschlagene Name Sulfensäure benutzt. Vergl. Zincke und Farr Annalen 391, 57.

Die 1,4-Kresol-3-sulfensäure ist äußerst unbeständig und setzt sich in Disulfid und Disulfoxyd (XIII) um, letzteres geht mit einem Überschuß von Alkali in 1,4-Kresol-3-sulfinsäure über, unter gleichzeitiger Bildung des Disulfids (XIV), das dann von neuem gespalten wird, sodaß man als Endergebnis 1,4-Kresol-3-merkaptan und 1,4-Kresol-3-sulfinsäure erhält.

Die Acetylverbindung des 1,4-Kresol-3-merkaptans konnte nicht fest erhalten werden, nur zufällig erhielt ich nach einigen Tagen Stehens einmal ein festes Produkt, das sich aber als 1,4-Acetylkresol-3-disulfid herausstellte. Dagegen zeigte sich die aus der alkalischen Lösung des Kresolmerkaptans durch Schütteln mit Benzoylchlorid hergestellte Dibenzoylverbindung als gut kristallisierende Verbindung (XV).

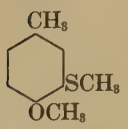
XV.



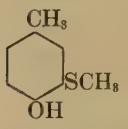
Durch Behandeln der alkalischen Lösung des 1,4-Kresol-3-merkaptans mit Dimethylsulfat erhält man den Dimethyläther XVI.

Zur Herstellung des Monomethyläthers XVII wird das Merkaptan in der berechneten Menge 5% Natriummethylat gelöst und die molekulare Menge Jodmethyl hinzugefügt. Beide Methylverbindungen sind flüssig und können durch Vakuumdestillation rein erhalten werden.

XVI.



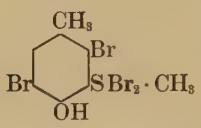
XVII.



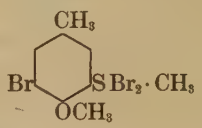
Läßt man auf die Methyläther in Chloroformlösung Brom im Überschuß einwirken, so entstehen Perbromide. Aus dem Monomethyläther entsteht, unter Eintritt von zwei Bromatomen in den Kern, das 2,5-Brom-1,4-kresol-3-methylsulfiddibromid (XVIII) das von Zincke und Kempf[1]) aus dem 5 Brom 1,4-kresol-3-merkaptan durch Einwirkung von Brom dargestellt wurde.

Der Dimethyläther gibt ein Perbromid unter Eintritt von nur einem Bromatom, das 5 Brom- 1,4-methylkresol-3-methylsulfidperbromid (XIX).

XVIII.



XIX.



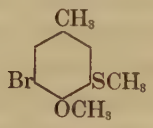
Versuche aus diesem Perbromid ein Pseudobromid darzustellen, wie ein solches von Zincke und Kempf[2]) aus dem Perbromid des 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-methylsulfides erhalten worden war, hatten keinen Erfolg.

Werden die Perbromide mit verdünnter Natriumsulfitlösung geschüttelt, so erhält man die Brommethyläther. Aus dem Perbromid des Dimethyläthers entsteht 5 Brom-1,4-methylkresol-3-methyl-

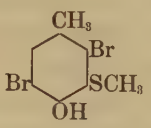
1) Ber. 44. 421.
2) Annalen 381, 28.

sulfid (XX), aus dem Perbromid des Monomethyläthers das 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-methyl-

XX.



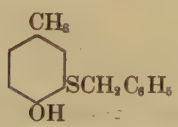
XXI.



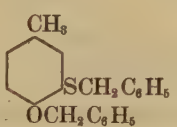
sulfid (XXI); die beiden letzten Verbindungen bilden einen Übergang meiner Reihe in die Reihe von Zincke und Kempf.

Wird die alkalische Lösung des 1,4-Kresol-3-merkaptans mit Benzylchlorid geschüttelt, so erhält man sowohl den Mono- (XXII), wie den Dibenzyläther (XXIII). Jedoch hat man es in der

XXII.



XXIII.



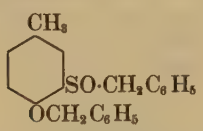
Hand die Reaktion so zu lenken, daß entweder in der Hauptsache der Monobenzyläther oder als Hauptprodukt der Dibenzyläther entsteht. Fügt man Benzylchlorid in großem Überschuße hinzu, so erhält man im wesentlichen den Dibenzyläther und arbeitet man mit etwas mehr als der berechneten Menge, so entsteht fast nur der Monobenzyläther.

Das 1,4-Benzylkresol-3-benzylsulfid, kurzweg der Dibenzyläther, scheidet sich aus der alkalischen Lösung kristallinisch aus und wird durch Umkristallisieren aus Alkohol in feinen Nadeln rein erhalten. Der Monobenzyläther fällt aus der

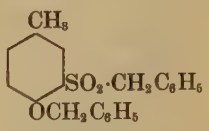
alkalischen Lösung durch Ansäuern aus und kann durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Die Benzylgruppe des Monobenzyläthers kann an Schwefel oder an Sauerstoff gebunden, gedacht werden, doch beweisen die Oxydationsprodukte und deren Acetylverbindungen einwandfrei, daß eine freie Oxygruppe vorhanden ist. Zur Charakterisierung des 1,4-Kresol-3-benzylsulfids wurde seine Acetylverbindung hergestellt.

Beide Benzylverbindungen wurden der Oxydation unterworfen. Aus dem Dibenzyläther wurde mit Perhydrol in der Kälte das Sulfoxyd (XXIV), in der Wärme das Sulfon (XXV) erhalten.

XXIV.

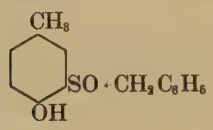


XXV.

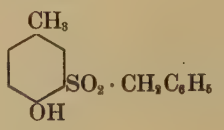


Mit demselben Oxydationsmittel erhält man, analog den Oxydationsprodukten des Dibenzyläthers, aus dem Monobenzyläther in der Kälte das 1,4-Kresol-3-benzylsulfoxyd (XXVI), in der Wärme das 1,4-Kresol-3-benzylsulfon (XXVII), die durch ihre Acetylverbindungen näher gekennzeichnet wurden.

XXVI.



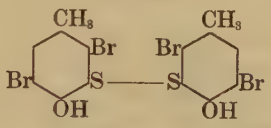
XXVII.



Weiterhin wurden der Mono- und der Dibenzyläther auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht. Be-

handelt man den Dibenzyläther in Chloroformlösung mit Brom im Überschuß, so zeigt es sich, daß zunächst Substitution eintritt. Man kann dies an den Strömen Bromwasserstoff, die entweichen, erkennen. Dann aber werden beide Benzylgruppen abgespalten. (Benzylbromiddämpfe machen sich durch enormes Reizen der Augen unangenehm bemerkbar). Das zu erwartende Schwefelbromid wird aber nicht erhalten, sondern setzt sich sofort zum Disulfid um, sodaß als Endprodukt der Bromierung das 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-disulfid (XXVIII) entsteht.

XXVIII.



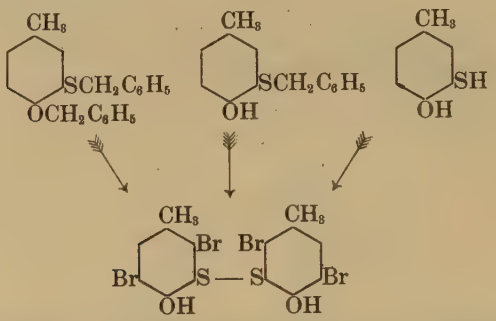
Für die beiden eingetretenen Bromatome wurden die Stellungen 2 und 5 angenommen. Das in derben gelben Kristallen erhaltene 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-disulfid ist in Alkali löslich. Diese Tatsache und die durch Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure aus dem Dibromkresoldisulfid hergestellte Acetylverbindung lassen alle Zweifel an dem Vorhandensein der freien Oxygruppe schwinden.

Es lag sehr nahe, daß man aus dem Monobenzyläther durch Bromierung dasselbe Bromierungsprodukt erhalten würde. Versuche, die angestellt wurden, bestätigten diese Vermutung.

Daß aus dem Mono- und dem Dibenzyläther durch Brom die Benzylgruppen abgespalten worden waren, erhielt eine weitere Bestätigung durch die

Bromierung des 1,4-Kresol-3-merkaptans (XI). Unter starker Erwärmung und Bromwasserstoffentwickelung reagiert Brom mit 1,4-Kresol-3-merkaptan in Chloroformlösung. Das erhaltene Bromierungsprodukt erwies sich als 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-disulfid.

Die folgenden Formeln (XVI) geben diese Umsetzungen wieder:



Wendet man an Stelle von Brom Chlor an, so ergibt sich auch hier Übereinstimmung insofern, als aus allen drei Produkten, aus dem Mono- und dem Dibenzyläther und dem 1,4-Kresol-3-merkaptan durch Einwirkung von Chlor im Überschuß dieselben Chlorierungsprodukte erhalten werden. Gleicherweise gelangt man zu demselben Produkt durch chlorieren des 1,4-Carbäthoxykresol-3-disulfids, was zu vermuten war, da die Carbäthoxygruppe nur lose mit der Oxygruppe verbunden ist. Der Prozeß verläuft zuerst genau wie bei der Bromierung, indem aus den Benzyläthern die Benzylgruppen abgespalten werden. Zu erwarten war bei allen diesen Versuchen ein Schwefelchlorid, wie von Zincke und seinen Schülern als sehr charakteristische Körper dar-

gestellt worden sind[1]). Trotz sehr zahlreicher Versuche entstanden aber immer rotbraune, zähflüssige, in Alkali unlösliche Öle. Die Unlöslichkeit in Alkali läßt die Einwirkung von Chlor auf das Wasserstoffatom der Oxygruppe und die Bildung eines Ketochlorides vermuten. Eine infolgedessen angestellte Reduktion in Eisessiglösung mit Zinnchlorür, oder besser mit Zinn und Salzsäure, lieferte zwar ein alkalilösliches Produkt, aber auch dieses hatte sehr ungünstige Eigenschaften. Das Chlorierungsprodukt besitzt zwei reaktionsfähige Chloratome. Mit Aminen tritt lebhafte Reaktion ein, aber günstige Produkte wurden bei keinem Versuche erhalten. Ammoniak bewirkt sofortige Rotbraunfärbung und Abscheidung einer schwarzen Schmiere. Toluidin in Eisessiglösung, der man ein paar Tropfen Ameisensäure zusetzt, liefert ein schwarzes Produkt, das nicht viel bessere Eigenschaften hat. Am günstigsten wirkt Anilin ein. Das ausgeschiedene schwarze Harz kann durch Behandeln mit Äther kristallinisch erhalten und zur Analyse gereinigt werden. Diese ließ auf das Vorhandensein von zwei Chloratomen und den Eintritt von zwei Anilingruppen schließen.

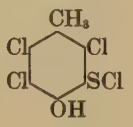
Über den Verlauf der Chlorierung und die entstandenen Produkte eine Erklärung zu geben ist nicht leicht. Wahrscheinlich wird durch Einwirkung von Chlor auf die genannten Verbindungen zunächst Eintritt von mehreren Chloratomen in den Kern stattfinden und sich dann ein Schwefelchlorid bilden (XXIX).

---

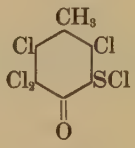
1) Zincke, Ber. 44, 769; Zincke und Farr, A. 391, 55. Zincke und Lenhardt, A. 400, 1 (1913). Zincke und Schütz, Ber. 45, 471 u. 636. Zincke und Dahm, Ber. 45, 3457. Zincke und Krüger, Ber. 45, 3468 (1912).

Aus der Unlöslichkeit des Chlorierungsproduktes in Alkali ist zu schließen, daß Chlor aber auch auf die Oxygruppe einwirkt und sich ein Ketochlorid (XXX) bildet. Diese Verbindung, Keto- und Schwefelchlorid ist aber unbeständig und geht in das Disulfid (XXXI) über, von dem dann durch Austausch zweier Chloratome die Anilinverbindung (XXXII) abgeleitet werden kann.

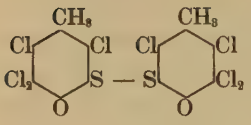
XXIX.



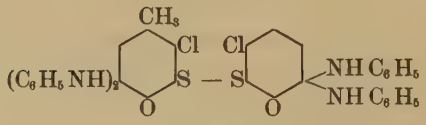
XXX.



XXXI.



XXXII.



Diese Formeln sind vorläufig angenommen worden, die Untersuchung auf ihre Richtigkeit steht noch aus.

Die weiteren Versuche beschäftigen sich mit der Untersuchung der 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfinsäure und deren Derivate.

Die Reduktion der Sulfochloride zu Sulfinsäuren mittels schwacher Reduktionsmittel ist schon lange bekannt. Blomstrand[1]) fand schon im Jahre 1870, daß sich Toluolsulfochlorid mit Natriumsulfit reduzieren ließ. Eine Erklärung des Reduktionsprozesses gibt Erdmann[2]) indem er bei dieser Reaktion zwei Phasen annimmt.

---

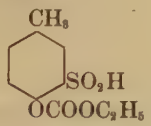
1) Ber. 3, 965.

2) Annalen 275, 306.

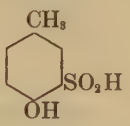
$$RSO_2Cl + NaSO_3Na = RSO_2SO_3Na + NaCl$$
$$RSO_2SO_3Na + NaOH = RSO_2Na + Na_2SO_4.$$

Zur Herstellung der 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfinsäure (XXXIII) wird das 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfochlorid (III) durch eine konzentrierte wässrige Lösung von Natriumsulfit und Natriumbikarbonat reduziert.

XXXIII.

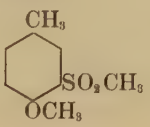


XXXIV.



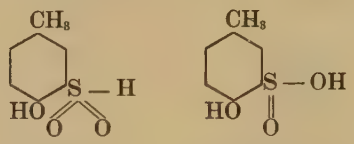
Durch Ansäuern wird die freie Sulfinsäure ausgefällt. Trotzdem nur eine ganz geringe Temperaturerhöhung eintritt, findet schon zum Teil die Verseifung der Carbäthoxygruppe statt und die 1,4-Kresol-3-sulfinsäure (XXXIV) wird als Nebenprodukt erhalten. Zur vollständigen Abspaltung wird die Carbäthoxykresolsulfinsäure in verdünntem Alkali gelöst und kurze Zeit erwärmt. Beim Ansäuern beobachtet man Kohlensäureentwickelung, aber keine Ausfällung der 1,4-Kresol-3-sulfinsäure. Letztere wird aus der sauren Lösung durch mehrmaliges Ausäthern gewonnen. Die freie Säure ist sehr hygroskopisch und wurde daher direkt auf den Methyläther (XXXV) verarbeitet.

XXXV.



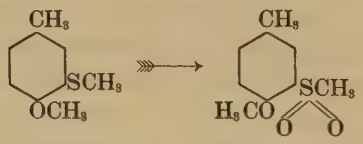
Zu diesem Zwecke wird ihre alkalische Lösung mit Methylsulfat geschüttelt. Ist die Lösung nicht allzu verdünnt, so fällt der Dimethyläther (XXXV) aus und kann abfiltriert und umkristallisiert werden.

Für die 1,4-Kresol-3-sulfinsäure kommen zwei Formeln in Betracht.



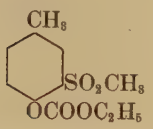
Es ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß die erstere mit 6-wertigem Schwefel die richtige ist; denn der Dimethyläther der 1,4-Kresol-3-sulfinsäure wird auch durch Oxydation des 1,4-Methylkresol-3-methylsulfids (XXXVI) erhalten und in diesem Falle können die beiden Sauerstoffatome nur am Schwefel gebunden sein.

XXXVI.

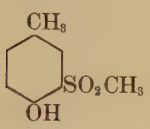


Der Carbäthoxykresolsulfinsäuremethyläther (XXXVII) kann nicht direkt aus der zugehörigen Säure erhalten werden. Man gelangt aber zum Ziele, indem man erst das Silbersalz der 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfinsäure und aus diesem durch Behandeln mit Jodmethyl den Methyläther (XXXVIII) herstellt. Die Verseifung der Carbäthoxygruppe des

XXXVII.



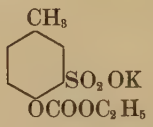
XXXVIII.



1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfinsäuremethyläthers ergibt dann den Methyläther der 1,4-Kresol-3-sulfinsäure (XXXIII) oder besser das 1,4-Kresol-3-methylsulfon.

Experimenteller Teil.

1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfosaures Kalium.



50 gr 1,4-Kresol-3-sulfosaures Kalium[1]) werden in einer Pulverflasche mit 200 ccm Wasser übergossen und 12—13 gr (ber. 10 gr) Ätzkali hinzugegeben. Nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, fügt man unter fortwährendem Umschütteln 27 gr (ber. 24 gr) chlorkohlensaures Äthyl hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt das 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfosaures Kalium sich in Gestalt feiner Kristalle abzuscheiden. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch einige Stunden stehen, am zweckmäßigsten über Nacht, und filtriert dann den Carbonsäureester

1) Zur Darstellung desselben verfährt man wie folgt: 100 gr p. Kresol werden mit 100 gr konzentrierter und 50 gr rauchender Schwefelsäure mit 20 % Anhydridgehalt versetzt. Nachdem man einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt hat, gießt man das Sulfurierungsgemisch noch warm unter Umrühren in eine Lösung von 80 gr Chlorkalium in 240 gr Wasser. Das sulfosaure Salz scheidet sich dann in weißen Nadeln ab. Ber. 44,417.

ab. Zuvor muß man sich vergewissern, ob das Reaktionsgemisch noch alkalisch ist. Aus dem Filtrat wird durch Eindampfen auf dem Wasserbade eine zweite Kristallisation erhalten. Das Rohprodukt kann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade getrocknet werden; zur Weiterverarbeitung auf Sulfochlorid genügt jedoch, wenn man es über Nacht auf einem Tonteller stehen läßt.

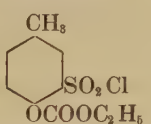
Das 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfosaure Kalium kristallisiert aus verdünntem Alkohol (7 Teile Alkohol, 3 Teile Wasser) in langen feinen Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Methyl-Äthylalkohol und Eisessig, schwerer in Wasser.

Zur Analyse wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und im evakuierten Röhrenexsikkator getrocknet.

0,1962 gr Substanz gaben 0,1518 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_6SK$	Gefunden:
Molgew.: 298,26	
S = 10,74	10,62

1,4 Carbäthoxykresol-3-sulfochlorid.



50 gr an der Luft auf einem Tonteller getrocknetes 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfosaures Kalium werden fein zerrieben und mit der gleichen Menge ebenfalls fein gepulvertem Phosphorpentachlorid in einem Rundkolben, den man mit einem etwa ½ Meter langem Steigrohr versieht, innig gemischt. Die Reaktion

setzt sofort unter Erwärmen und Entwickelung großer Mengen von Salzsäure ein; der Kolbeninhalt wird flüssig. Ist das 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfosaure Kalium sehr trocken, so nimmt die Reaktion zuerst einen sehr trägen Verlauf und muß eventuell erst durch etwas Phosphoroxychlorid eingeleitet werden. Nachdem die Hauptumsetzung beendet ist, wird noch 5 Stunden in einem Ölbade auf 130—135° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird noch heiß auf etwa ½ kg Eis geschüttet. Es tritt zunächst Abscheidung eines zähflüssigen Öles auf, das aber bei andauerndem Umrühren nach einiger Zeit erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser gut aus. Am zweckmäßigsten wird das Rohprodukt über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 75—80% der Theorie. Das gut getrocknete 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfochlorid wird aus Benzin umkristallisiert. Man erhält große derbe Kristalle, deren Schmelzpunkt bei 59° liegt. Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, weniger leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Benzin.

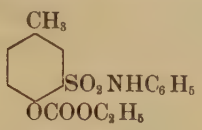
Das Sulfochlorid ist gegen kaltes und heißes Wasser äußerst beständig, ebenso erleidet es mit Äthylalkohol keine Umsetzung.

Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert und im evakuierten Röhrenexsikkator etwa 3 Stunden bei 40° getrocknet.

0,1760 gr Substanz gaben 0,0934 gr Ag Cl
0,2238 gr Substanz gaben 0,1920 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5SCl$	Gefunden:
Molgew.: 278,62	
Cl = 12,73	13,12
S = 11,51	11,78

1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfanilid.



Zur Darstellung des Anilids werden 3 gr des gut getrockneten 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfochlorids in einer Porzellanschale fein gepulvert und mit einem Überschuß von reinem Anilin innig verrieben. Unter starker Wärmeentwickelung geht das Sulfochlorid bald vollständig in Lösung; beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer bröckligen Masse, die zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure angerieben und längere Zeit stehen gelassen wird. Das Anilid setzt sich kristallinisch ab; es wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man glänzende Nadeln, die bei 126° schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol, Methyl-Äthylalkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzin.

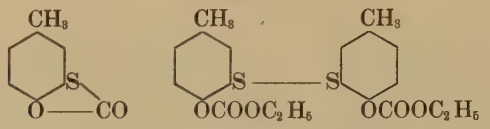
0,1984 gr Substanz gaben 0,1366 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_5SN$	Gefunden:
Molgew.: 335,22	
S = 9,57	9,45

Reduktion des 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfochlorid zu 1,4-Kresol-3-merkaptancarbonat und 1,4-Carbäthoxykresol-3-disulfid.

Die Reduktion des 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfochlorides mit Zink und Salzsäure läßt 1,4-Carbäthoxykresol-3-merkaptan erwarten.

Dieses entsteht aber nur in geringer Menge und oxydiert sich momentan zum Disulfid. Als Hauptreduktionsprodukt erhält man 1,4-Kresol-3-merkaptancarbonat.



50 gr Zinkstaub werden in einem geräumigen Rundkolben in 200 ccm Alkohol suspendiert. Zu diesem Gemisch werden, unter fortwährendem Umschütteln, allmählich in Portionen von 5 gr 50 gr 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfochlorid hinzugegeben. Die Reaktion beginnt sofort; es tritt Erwärmung ein, die bis zum Sieden des Alkohols und Überschäumen des Kolbeninhaltes führen kann. Es ist deshalb ratsam mit Wasser zu kühlen. Nachdem alles hinzugefügt ist, schließt man den Kolben an einen Rückflußkühler an und läßt vorsichtig 150 ccm konzentrierte Salzsäure in kleinen Portionen nach und nach hinzufließen. Hat man alle Säure hinzugegeben, so erwärmt man das Reduktionsgemisch noch 1½ bis 2 Stunden auf dem Wasserbade. Mittlerweile ist der größte Teil des Zinks in Lösung gegangen und die vorherige milchige Trübung vollständig verschwunden. Von ungelöstem Zink wird heiß abfiltriert und mit verdünntem heißem Alkohol nachgewaschen. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das 1,4-Kresol-3-merkaptancarbonat in langen feinen Kristallen aus, die starke Interferenzerscheinungen zeigen. Man saugt ab und wäscht mit verdünntem Alkohol nach. Aus letzterem umkristallisiert erhält man feine lange

spießartige Kristalle, die bei 83° schmelzen. Es ist leicht löslich in Äther, Methyl-Äthylalkohol, Benzol, Benzin und Eisessig. Das 1,4-Kresol-3-merkaptancarbonat ist sehr beständig. Im Reagensrohr erhitzt, destilliert es unzersetzt. In Alkali ist es ohne Lösungsmittel und ohne Erwärmung unlöslich; eine alkoholisch-alkalische Lösung verseift es zu 1,4-Kresol-3-merkaptan.

Ausbeute: 20—25 gr, entsprechend 70—80% der theoretisch berechneten Menge.

I. 0,2250 gr Substanz gaben 0,4784 gr CO_2 und 0,0718 gr H_2O
II. 0,2136 gr Substanz gaben 0,4518 gr CO_2 und 0,0692 gr H_2O
III. 0,1778 gr Substanz gaben 0,2480 gr $BaSO_4$
IV. 0,1658 gr Substanz gaben 0,2348 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_6O_2S$	Gefunden:			
Molgew.: 166,12	I.	II.	III.	IV
C = 57,79	57,99	57,69	—	—
H = 3.64	3,57	3,62	—	—
S = 19,31	—	—	19,16	19,40

Das Filtrat des Kresolmerkaptancarbonats wird mit Wasser verdünnt; es entsteht sofort eine milchige Trübung und Abscheidung eines Öles, des 1,4-Carbäthoxykresol-3-merkaptans. Ein Tropfen davon, mit verdünntem Alkali behandelt, geht sofort in Lösung und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder ölig aus. Reibt man eine kleine Probe mit einem Glasstabe auf einem Uhrglase an, so erstarrt es und ist nunmehr in verdünntem Alkali nicht mehr löslich, indem Oxydation des 1,4-Carbäthoxykresol-3-merkaptans zum Disulfid eingetreten ist. Es wurde der Versuch gemacht das Merkaptan in reiner

Form zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das Öl mit Äther aufgenommen, der Äther über Natriumsulfat getrocknet, abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Unter Aufschäumen tritt Zersetzung ein, indem sich wahrscheinlich Kohlensäure abspaltet.

Läßt man das mit Wasser vorsichtig verdünnte Filtrat des Kresolmerkaptankarbonates einige Tage stehen, so erhält man derbe Kristalle des Carbäthoxykresol-disulfids, denen nur geringe Mengen öliger Produkte anhaften. Man filtriert ab und trocknet auf Ton, dabei werden auch die letzten öligen Anteile fest. Das 1,4-Carbäthoxykresol-3-disulfid ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, etwas schwerer in Benzin. Aus diesem kristallisiert es in derben, etwas gelblich gefärbten Kristallen aus, die bei 73° schmelzen.

0,2040 gr Substanz gaben 0,2302 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6S_2$	Gefunden:
Molgew.: 422,32	
S = 15,19	15,50.

Reduktion des 1,4-Carbäthoxykresol-3-disulfids zu 1,4-Kresol-3-merkaptankarbonat.

Wasserstoff im status nascens bewirkt die Umsetzung des 1,4-Carbäthoxykresol-3-disulfids zu 1,4-Kresol-3-merkaptankarbonat.

5 g Carbäthoxykresoldisulfid werden in 10 ccm Alkohol gelöst und 2 gr Zinkstaub hinzugefügt. Zu diesem Gemisch gibt man allmählich 7 bis 10 ccm konzentrierte Salzsäure und erhitzt etwa ½ Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Die von

unverbrauchtem Zink heiß abfiltrierte Lösung scheidet beim Erkalten lange weiße Spieße ab, die abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert werden. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ergaben Übereinstimmung mit dem früher bei der Reduktion des Sulfochlorides erhaltenen 1,4-Kresol-3-merkaptankarbonat.

Ausbeute: 2,5 gr Rohprodukt, d. i. 65% der Theorie.

Verseifung des 1,4-Carbäthoxykresol-3-disulfids.

Durch Verseifung des Carbäthoxykresoldisulfids wird nicht nur die Carbäthoxygruppe abgespalten, sondern es wird auch das Disulfid zum 1,4-Kresol-3-merkaptan reduziert, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Sulfinsäure. (Vergl. die Einleitung). Der Nachweis des Merkaptans wurde mit Hilfe der Benzoylverbindung erbracht.

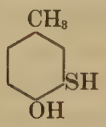
10 gr Carbäthoxykresoldisulfid werden mit einer Lösung von 10 gr Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser übergossen und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Disulfid geht vollständig in Lösung. Man verdünnt mit 50 ccm Wasser und filtriert von geringen Mengen Verunreinigungen ab. Beim Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure tritt starke Kohlensäureentwickelung auf und Abscheidung eines öligen Produktes. Dieses wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Ein Teil des nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden öligen Produktes wird in Alkali gelöst und durch Schütteln mit Benzoylchlorid die Benzoylverbindung hergestellt. Schmelzpunkt und Analyse ergaben Dibenzoylverbindung des 1,4-Kresol-3-merkaptans.

0,1588 gr Substanz gaben 0,1078 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_8S$	Gefunden:
Molgew.: 348,19	
S = 9,21	9,32.

Der übrige Teil des bei der Verseifung des Disulfids erhaltenen öligen Produktes wird der Vakuumdestillation unterworfen; der bei 110—112° und 18 mm Druck übergehende Hauptbestandteil ist identisch mit dem 1,4-Kresol-3-merkaptan. Der im Destillierkolben zurückbleibende Anteil war in verdünnter Sodalösung unlöslich und erwies sich zur weiteren Verarbeitung wenig geeignet.

1,4-Kresol-3-merkaptan.



20 gr 1,4-Kresol-3-merkaptankarbonat werden in einem Erlemeyer in 40 ccm Alkohol gelöst und zu dieser Lösung allmählich 20 gr Natriumhydroxyd, in 60 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt. Diese Mischung erhitzt man 1—2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Die sich zuerst ausscheidende Trübung geht in Lösung, die allmählich eine grüne Farbe annimmt. Eine Probe der Lösung wird mit Wasser versetzt. Tritt keine Trübung ein, so kann man die Verseifung als beendet betrachten. Der Alkohol wird größtenteils abgedampft und das sich am Boden des Erlenmeyers in Kristallen abgeschiedene Natriumkarbonat wird durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht. Von geringen Mengen Verunreinigungen wird abfiltriert und das

Filtrat vorsichtig mit Salzsäure angesäuert; dabei beobachtet man eine starke Kohlensäureentwickelung, milchige Trübung und Abscheidung eines gelben Öles. Durch mehrmaliges Ausäthern bringt man dieses in Lösung, trocknet den Äther über Natriumsulfat, destilliert ab und erhält als Rückstand ein gelb-braun gefärbtes Produkt. Zur Reinigung destilliert man im luftverdünnten Raume. Das 1,4-Kresol-3-merkaptan geht dann ohne viel Vorlauf und fast ohne Rückstand bei 18 mm Druck bei einer Temperatur von 110—112° über. Die Ausbeute an reinem Merkaptan beträgt 65—70% der Theorie.

Wie die meisten Merkaptane, so ist auch das 1,4-Kresol-3-merkaptan mit Wasserdämpfen flüchtig und kann auch auf diese Weise gereinigt werden. Es ist eine leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit, die sich durch einen eigenartigen, aber nicht gerade unangenehmen Geruch auszeichnet. Während die Phenolmerkaptane empfindliche Reizungen der Haut verursachten, konnten sowohl bei dem Carbäthoxykresolmerkaptan als bei dem Kresolmerkaptan derartige Beobachtungen nicht gemacht werden.

Das Kresolmerkaptan gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Gelbfärbung, die in blau-grün übergeht und wahrscheinlich auf der Bildung von Thiantrenderivaten herrührt. Eine Lösung des Merkaptans in Alkohol erzeugt mit Ferriionen einen braungelben, mit Mercuroionen einen schwarzen, mit Mercurionen einen schwefelgelben und mit Kupferionen einen indigoblauen Niederschlag. Eine Oxydation des Merkaptans zum Disulfid wurde nicht erreicht. Mit 3% Wasserstoffsuperoxyd wurde ein gelbliches zähflüssiges Öl erhalten, das nicht näher untersucht wurde. Mit

Ferrichlorid und Ferricyankalium fielen schwer lösliche Eisenverbindungen aus.

Das Kresolmerkaptan ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit nicht zu wenig Alkali geht es sehr leicht in Lösung und fällt auf Zusatz von Säure wieder unverändert aus.

Zur Analyse wurde frisch destilliertes Merkaptan im evakuierten Röhrenexsikkator zwei Stunden getrocknet.

0,1454 gr Substanz gaben 0,2444 gr $BaSO_4$.

Berechnet für C_7H_8OS	Gefunden:
Molgew.: 140,13	
S = 22,89	23,08.

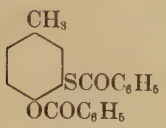
Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Die mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure hergestellte Acetylverbindung des 1,4-Kresol-3-merkaptans konnte nicht fest erhalten werden, nur zufällig wurde einmal nach einigen Tagen Stehens ein festes Produkt erhalten, das sich aber als 1,4-Acetylkresol-3-disulfid herausstellte und durch Oxydation aus der Monoacetylverbindung entstanden war. Es wurde abfiltriert und zweimal aus Benzin umkristallisiert. Man erhielt zu Warzen vereinigte Kristalle, die bei 83° schmelzen. Die entstandene Acetylverbindung war in Alkali unlöslich.

Zur Analyse wurde im evakuierten Röhrenexsikkator bei 60—70° getrocknet.

0,1540 gr Substanz gaben 0,1986 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4S_2$	Gefunden:
Molgew.: 362,28	
S = 17,67	17,70.

Dibenzoylverbindung.



Die Dibenzoylverbindung kann direkt aus der alkalischen Lösung des rohen Merkaptans, wie es bei der Verseifung des Kresolmerkaptankarbonats entsteht, dargestellt werden.

4 gr Kresolmerkaptankarbonat werden in alkoholischer Lösung mit Alkali verseift und nach dem Abdampfen des Alkohols mit 7 gr = 6 ccm Benzoylchlorid (ber. 6,8 gr) versetzt. Dieses Gemisch wird etwa eine Stunde geschüttelt; dabei ist darauf zu achten, daß die Lösung alkalisch bleibt. Die Dibenzoylverbindung setzt sich als dickflüssiges Öl auf dem Boden des Gefäßes ab, erstarrt aber nach längerem Stehen und mehrmaligen Abgießen und Erneuern des Wassers. Man filtriert ab und kristallisiert aus Alkohol um.

Die Dibenzoylverbindung kristallisiert in feinen Nadeln, die bei 86° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Methyl-, Äthylalkohol, Äther und Benzin. Zur Analyse wurde zweimal aus Äthylalkohol umkristallisiert und im evakuierten Röhrenexsikkator bei 60—70° getrocknet.

I. 0,1652 gr Substanz gaben 0,4396 gr CO_2 und 0,0702 gr H_2O

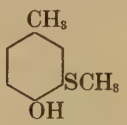
II. 0,1784 gr Substanz gaben 0,4696 gr CO_2 und 0,0744 gr H_2O

III. 0,2284 gr Substanz gaben 0,1530 gr $BaSO_4$

IV. 0,1852 gr Substanz gaben 0,1234 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3S$	Gefunden:			
Molgew.: 348,20	I.	II.	III.	IV.
C = 72,37	72,57	71,79	—	—
H = 4,63	4,75	4,63	—	—
S = 9,21	—	—	9,20	9,15.

1,4-Kresol-3-methylsulfid.



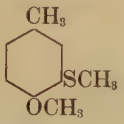
7 gr 1,4-Kresol-3-merkaptan werden in 28 ccm einer 5%-Natriummethylatlösung gelöst und unter Kühlung mit Wasser mit der berechneten Menge 7 gr Jodmethyl versetzt. Die Reaktion tritt unter starker Wärmeentwickelung ein. Die schwach alkalische Lösung wird auf dem Wasserbade stark eingedampft und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene rotgelbe Öl wird mit Äther aufgenommen, die Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im luftverdünnten Raume destilliert. Der Monomethyläther geht bei 18 mm Druck bei 118—120° als schwach gefärbtes Öl ohne viel Vorlauf und fast ohne Rückstand über. Die Ausbeute an reinem Methyläther beträgt 75—80% der Theorie.

Das 1,4-Kresol-3-methylsulfid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in Alkalien leicht löslich, unlöslich in Wasser und Säuren.

0,2476 gr Substanz gaben 0,3702 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}OS$	Gefunden:
Molgew.: 154,15	
S = 20,80	20,53.

1,4-Methylkresol-3-methylsulfid.



Zur Herstellung des Dimethyläthers kann man das rohe 1,4-Kresol-3-merkaptan in Alkali lösen und mit Dimethylsulfat schütteln, oder einfacher das Kresolmerkaptankarbonat mit Alkali verseifen und die alkalische Lösung des entstandenen Kresolmerkaptans mit Dimethylsulfat behandeln.

10 gr 1,4-Kresol-3-merkaptankarbonat werden in der früher beschriebenen Weise in alkoholisch-alkalischer Lösung verseift, der Alkohol größtenteils abgedampft, die Lösung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und die kalte Lösung unter fortwährendem Umschütteln mit 20 gr Dimethylsulfat (ber. 15 gr) allmählich versetzt. Die Mischung muß stets alkalisch gehalten werden. Der sich als Öl abscheidende Dimethyläther wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das im Destillierkolben zurückbleibende Rohprodukt der Vakuumdestillation unterworfen.

Der Dimethyläther geht bei 39 mm Druck bei einer Temperatur von 145 bis 150° über. Die Ausbeute wechselt, man erhält 3 bis 5 gr reines Produkt.

Das 1,4-Methylkresol-3-methylsulfid ist leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform und Alkohol.

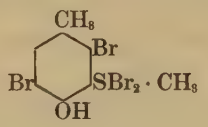
0,1668 gr Substanz gaben 0,2256 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{12}OS$	Gefunden:
Molgew.: 168,17	
S = 19,07	18,57.

Der zu niedrig gefundene Analysenwert ist durch kleine beigemischte Verunreinigungen zu erklären.

Einwirkung von Brom auf 1,4-Kresol-3-methylsulfid, 1,4-Methylkresol-3-methylsulfid und Umwandlungsprodukte.

2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-methylsulfiddibromid.



2 g Monomethyläther werden in 10 ccm Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung werden allmählich unter Kühlung mit Wasser 3 ccm Brom mit 5 ccm Chloroform verdünnt, hinzugegeben. Unter starker Erwärmung und Entwickelung von Bromwasserstoff setzt die Reaktion ein. Das Perbromid scheidet sich zunächst als rotbraune Kristalle ab, die aber nach kurzer Zeit in die bekannten violett-schwarzen Nadeln übergehen. (Vergl. Einleitung).

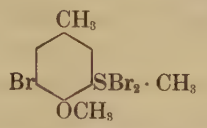
0,3526 gr Substanz verbrauchten 15,20 $^1/_{10}$ normal. Thiosulfatlösung.

Berechnet für $C_8H_8Br_4SO$	Gefunden:
Molgew.: 471,96	
$Br_2 = 33,88$	34,45.

Zur Abspaltung des addierten Broms wird das Perbromid mit Natriumbisulfitlösung und Äther geschüttelt. Nach kurzer Zeit ist vollständige Lösung eingetreten. Aus der zweimal mit Wasser ausgewaschenen ätherischen Lösung bleibt nach dem

Abdunsten des Äthers ein Öl zurück, das beim Anreiben mit einem Glasstabe fest wird und aus Benzin-Petroläther in derben Kristallen auskristallisiert. Der Schmelzpunkt ergab Übereinstimmung mit dem von Zincke und Kempf dargestellten 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-methylsulfid.

5-Brom-1,4-methylkresol-3-methylsulfiddibromid.



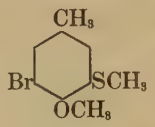
Wirkt Brom im Überschuß auf den Dimethyläther ein, so erhält man ein Perbromid unter gleichzeitigem Eintritt eines Bromatoms.

Zur Herstellung des Perbromids werden 2 gr Dimethyläther in 10 ccm Chloroform gelöst und dazu, unter Kühlung mit Wasser, 2 ccm Brom, in 4 ccm Chloroform gelöst, allmählich hinzugegeben. Unter starker Erwärmung und Bromwasserstoffentwickelung setzt die Reaktion ein, und nach kurzer Zeit beginnt das Perbromid sich in schönen, dunkelrotbraunen, glänzenden, langen Kristallnadeln abzuscheiden. Zur vollständigen Abscheidung wird noch eine Stunde stehen gelassen, das Perbromid abgesaugt, mit Chloroform gut nachgewaschen und im luftleer gemachten Exsikkator getrocknet. An der Luft stehen gelassen, zersetzt es sich rasch, doch ist es im Exsikkator einige Zeit haltbar.

0,1774 gr Substanz verbrauchten 8,46 ccm $^1/_{10}$ normal. Natriumthiosulfatlösung.

Berechnet für $C_9H_{11}OSBr_3$	Gefunden:
Molgew.: 406,92	
Br = 39,28	38,13.

5-Brom-1,4-methylkresol-3-methylsulfid.



1 gr des eben beschriebenen Perbromids wird mit einer stark verdünnten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt. Es tritt sehr rasch Entfärbung ein. Man läßt unter häufigem Umschütteln einige Zeit stehen und filtriert dann den weißen Bodenkörper ab.

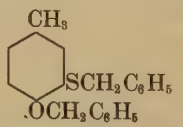
Das 5-Brom-1,4-methylkresol-3-methylsulfid kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in feinen, nadelförmigen Kristallen, die bei 63—64° schmelzen. Es ist leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, Benzin und Eisessig, unlöslich in Alkali.

0,1598 gr Substanz gaben 0,1246 gr AgBr und 0,1472 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{11}OSBr$	Gefunden:
Molgew.: 247,08	
Br = 32,34	33,18
S = 10,98	10,65.

Benzylverbindungen des 1,4-Kresol-3-merkaptans und deren Oxydationsprodukte.

1,4-Benzylkresol-3-benzylsulfid.



Zur Herstellung des Dibenzyläthers kann die alkalische Lösung des rohen 1,4-Kresol-3-merkaptans benutzt werden.

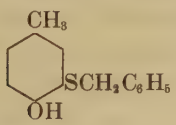
10 gr 1,4-Kresol-3-merkaptankarbonat werden in der üblichen Weise mit Alkali verseift, der Alkohol ebenfalls größtenteils vertrieben und zu der kalten mit Wasser verdünnten Lösung nach und nach unter fortwährendem Umschütteln 10 gr Benzylchlorid hinzugefügt. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der alkalischen Lösung ein dickflüssiges Öl ab, das aber sehr bald fest wird. Der sich kristallinisch abscheidende Dibenzyläther wird abfiltriert und mit Wasser mehrmals nachgewaschen. Das Filtrat wird auf den Monobenzyläther verarbeitet. Nach dem Trocknen des Dibenzyläthers auf Ton oder im Exsikkator wird aus Alkohol umkristallisiert.

Die Dibenzylverbindung kristallisiert in feinen Nadeln, die bei 85° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Chloroform, heißen Äthylalkohol, Benzol und Benzin.

0,2024 gr Substanz gaben 0,1500 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{20}OS$	Gefunden:
Molgew.: 320,23	
S = 10,02	10,18.

1,4-Kresol-3-benzylsulfid.



Das Filtrat des Dibenzyläthers mitsamt dem Waschwasser wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Öl durch mehrmaliges Ausäthern aufgenommen. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und

der rohe Monobenzyläther im luftverdünnten Raume destilliert. Die unter 21 mm Druck bei 190—192° übergehende Fraktion wird aufgefangen.

Das 1,4-Kresol-3-benzylsulfid ist ein wasserklares ziemlich leicht bewegliches Öl. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zur Analyse wurde das frisch destillierte Produkt 3 Stunden im evakuierten Röhrenexsikkator getrocknet und die zu analysierende Menge mittels eines weiten Schmelzpunktsröhrchen in das Wägegläschen gebracht.

0,2058 gr Substanz gaben 0,2202 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{14}OS$	Gefunden:
Molgew.: 230,18	
S = 13,94	14,69.

Acetylverbindung des Monobenzyläthers.

1 gr 1,4-Kresol-3-methylsulfid wird in 3 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und unter Abkühlung mit Wasser vorsichtig mit ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach kurzer Zeit verdünnt man mit Eisessig und fällt die Acetylverbindung mit Wasser aus. Es entsteht zunächst ein zähflüssiges Öl, das aber einige Zeit stehen gelassen und mit einem Glasstabe angerieben, kristallinisch wird. Ein Versuch, der ohne Abkühlung gemacht wurde, ergab ein weniger gutes Produkt und wurde gar erwärmt, so erhielt man ein Öl, das selbst nach einigen Tagen Stehens nicht fest erhalten wurde.

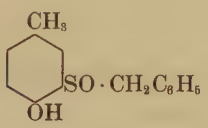
Die Acetylverbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Zur Reinigung wird in Methylalkohol gelöst und dann Wasser in kleinen Mengen vorsichtig hinzugefügt.

Sie kristallisiert dann in feinen Kristallen aus, deren Schmelzpunkt bei 63° liegt. Zur Analyse wurde mehrere Stunden im evakuierten Röhrenexsikkator bei 40—50° getrocknet.

0,1864 gr Substanz gaben 0,1626 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2S$	Gefunden:
Molgew.: 272,19	
S = 11,78	11,98.

1,4-Kresol-3-benzylsulfoxyd.



Der Monobenzyläther wird in der Kälte mit Perhydrol in der Hauptsache zu 1,4-Kresol-3-benzylsulfoxyd oxydiert.

2 gr frisch destilliertes 1,4-Kresol-3-benzylsulfid werden in 5 ccm Eisessig gelöst und 3 ccm Perhydrol hinzugegeben. Das Oxydationsgemisch erwärmt sich ganz schwach. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der Lösung Kristalle ab, die abfiltriert werden. Das in Lösung gebliebene Produkt wird vorsichtig durch Wasser ausgefällt. Man erhält zunächst ein Öl, das aber sehr bald fest wird und aus Benzin umkristallisiert werden kann.

Das 1,4-Kresol-3-benzylsulfoxyd bildet feine kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 84°. Es ist leicht löslich in Benzol, Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig und Alkali, weniger leicht in Benzin und schwer in Wasser.

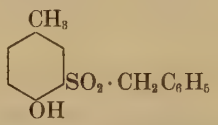
Zur Analyse wurde das aus Benzin umkristallisierte Sulfoxyd drei Stunden im luftleer gemachten Röhrenexsikkator bei 60—70° getrocknet.

0,1646 gr Substanz gaben 0,1582 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2S$	Gefunden:
Molgew.: 246,19	
S = 13,03	13,20.

Die aus der Eisessiglösung ausgeschiedenen Kristalle ergaben einen viel höheren Schmelzpunkt und erwiesen sich als 1,4-Kresol-3-benzylsulfon.

1,4-Kresol-3-benzylsulfon.



Wirkt Perhydrol in der Wärme auf den Monobenzyläther ein, so erhält man 1,4-Kresol-3-benzylsulfon.

2 gr 1,4-Kresol-3-benzylsulfid werden in 10 ccm Eisessig gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und mit 4—5 ccm Perhydrol versetzt. Dieses Oxydationsgemisch läßt man noch einige Stunden verkorkt stehen, es scheiden sich aus der Lösung derbe Kristalle in größerer Menge ab. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man nochmals auf dem Wasserbade und fügt noch 1 ccm Perhydrol hinzu. Beim Erkalten scheidet sich dann das 1,4-Kresol-3-benzylsulfon in guter Ausbeute aus. Das Rohprodukt wird zusammen mit dem bei der Darstellung des Sulfoxydes erhaltenen Sulfons aus Eisessig umkristallisiert.

Das 1,4-Kresol-3-benzylsulfon kristallisiert in derben Prismen, die bei 146° schmelzen. Es ist leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol, Methyl-, Äthylalkohol, schwerer in Benzin und sehr schwer in Wasser. Mit Alkali geht es in Lösung und fällt auf Zusatz von Säure wieder aus.

0,1682 gr Substanz gaben 0,1484 gr $BaSO_4$.

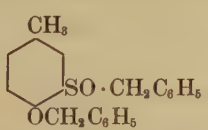
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3S$	Gefunden:
Molgew.: 262,18	
S = 12,23	12,11.

Acetylverbindung. Zur Herstellung der Acetylverbindung des 1,4-Kresol-3-benzylsulfons wird das Sulfon in wenig Essigsäureanhydrid gelöst und vorsichtig ein paar Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Nach kurzem Stehen wird mit Eisessig verdünnt und die Acetylverbindung mit Wasser ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird sie in feinen Blättchen vom Schmelzpunkt 128° erhalten.

0,1686 gr Substanz gaben 0,1312 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4S$	Gefunden:
Molgew.: 304,19	
S = 10,54	10,68.

1,4-Benzyl-kresol-3-benzylsulfoxyd.



Durch Einwirkung von Perhydrol in der Kälte auf den Dibenzyläther erhält man das 1,4-Benzyl-kresol-3-benzylsulfoxyd.

3 gr 1,4-Benzylkresol-3-benzylsulfid werden in 15 ccm Eisessig gelöst und nach und nach in der Kälte 3 ccm Perhydrol hinzugefügt. Man läßt dann über Nacht im verkorkten Erlemeyer stehen und fällt am anderen Morgen das entstandene Oxydationsprodukt mit Wasser aus. Das Sulfoxyd setzt sich kristallinisch ab, wird abgesaugt und aus Benzin oder Äthylalkohol umkristallisiert. Aus Alkohol erhält man sehr feine glänzende Nadeln, die bei 106—107° schmelzen. Die Ausbeute betrug 2,2 gr, das ist 70% der theoretisch berechneten Menge.

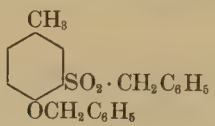
Das 1,4-Benzylkresol-3-benzylsulfoxyd ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Methyl-, Äthylalkohol, etwas schwerer in Benzin.

Zur Analyse wurde das aus Alkohol umkristallisierte Produkt zwei Stunden im evakuierten Röhrenexsikkator unter 100° getrocknet.

0,1726 gr Substanz gaben 0,1200 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2S$	Gefunden:
Molgew.: 336,23	
S = 9,53	9,52.

1,4-Benzylkresol-3-benzylsulfon.



In der Wärme wird der Dibenzyläther mit Perhydrol zu Sulfon oxydiert.

1 gr 1,4-Benzylkresol-3-benzylsulfid wird in 5 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Zu der heißen Lösung werden 1½ bis 2 ccm Perhydrol hinzugefügt. Aus dem Oxydationsgemisch scheidet

sich beim Erkalten das Sulfon in Kristallen ab, die abfiltriert werden. Durch nochmaligen Zusatz von Perhydrol zu dem erwärmten Filtrat kann eine zweite Kristallisation erhalten werden. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

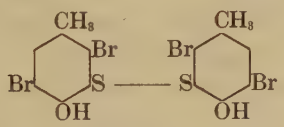
Das 1,4-Benzyl-kresol-3-benzylsulfon kristallisiert in feinen, langen, weißen Nadeln, die bei 138° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Benzin, schwerer in Eisessig und fast unlöslich in Wasser.

0,1338 gr Substanz gaben 0,0890 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_3S$	Gefunden:
Molgew.: 352,23	
S = 9,13	9,10.

Einwirkung von Brom auf 1,4-Benzylkresol-3-benzylsulfid, 1,4-Kresol-3-benzylsulfid und 1,4-Kresol-3-merkaptan.

2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-disulfid.



Wie in der Einleitung erläutert wurde, entsteht bei der Bromierung des Mono-, des Dibenzyläthers und des 1,4-Kresol-3-merkaptans dasselbe Bromierungsprodukt, nämlich: 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-disulfid.

Bromierung des Dibenzyläthers.

2 gr Dibenzyläther werden in einem kleinen Erlemeyer in 10 ccm Chloroform gelöst und eine

Lösung von 1½ ccm Brom = 4½ gr (berechnet 4 gr) in 5 ccm Chloroform hinzugefügt. Die Reaktion beginnt sofort; es tritt schwache Erwärmung ein und Bromwasserstoff entweicht. Nachdem die Hauptreaktion vorbei ist, verschließt man das Gefäß mit einem Chlorkalciumrohr und läßt einige Zeit stehen. Das Bromierungsprodukt wird in ein Glasschälchen gegossen und das Chloroform im Vakuumexsikkator über kleinen Paraffinstückchen, und konzentrierter Schwefelsäure abgedunstet. Als Rückstand bleibt ein mit Kristallen gemischtes Öl zurück. Mit Benzin wird das ölige Produkt aufgenommen und durch scharfes Absaugen von den Kristallen getrennt. Dabei darf nur wenig Benzin genommen werden, da sonst auch das kristallisierte Produkt in Lösung geht. Die Kristalle werden im Vakuumexsikkator scharf abgesaugt und einige Stunden stehen gelassen. Bei dieser ganzen Operation muß mit Vorsicht unter dem Abzuge gearbeitet werden, da die Benzylbromiddämpfe die Augen ganz enorm zu Tränen reizen. Die erhaltenen Kristalle sind immer noch nicht frei von Benzylbromid und der gebrauchte Exsikkator enthält noch nach Tagen, selbst beim offnen Stehen an der Luft, Spuren von Benzylbromid, die sofort eine heftige Reizung der Augen verursachen. Am besten wird die Schwefelsäure des Exsikkators direkt nach dem Gebrauch ausgeschüttet, derselbe mit Alkali gereinigt und von neuem gefüllt.

Die erhaltenen Kristalle werden aus Benzol oder Eisessig umkristallisiert. Das 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-disulfid kristallisiert in derben kompakten gelben Kristallen, deren Schmelzpunkt bei 174° liegt. In Alkali ist es vollständig löslich und fällt auf Zusatz

von Salzsäure wieder unverändert aus. Es ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin und noch schwerer in Alkohol und Chloroform.

0,1984 gr Substanz gaben 0,2500 gr AgBr
und 0,1568 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2Br_4S_2$	Gefunden:
Molgew.: 593,90	
Br = 53,83	53,62
S = 10,80	10,85.

Bromierung des Monobenzyläthers.

2 gr 1,4-Kresol-3-benzylsulfid werden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 1½ ccm Chloroform versetzt, einige Zeit stehen gelassen, dann das Chloroform im Vakuumexsikkator abgedunstet, der Rückstand mit Benzin behandelt, abfiltriert, und die erhaltenen Kristalle im Vakuumexsikkator längere Zeit stehen gelassen. Aus Benzol oder Eisessig umkristallisiert erhält man die derben gelben Kristalle des 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-disulfids, die durch ihren Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt für identisch mit dem Bromierungsprodukt des Dibenzyläthers erkannt wurden. Gleicherweise ergaben Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der von beiden Produkten hergestellten Acetylverbindungen Übereinstimmung.

Bromierung des 1,4-Kresol-3-merkaptans.

3 gr durch Vakuumdestillation gereinigtes 1,4-Kresol-3-merkaptan werden in 10 ccm Chloroform gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 2 ccm Brom in 7 ccm Chloroform versetzt. Sofort macht sich eine starke Wärmeentwickelung bemerkbar, Ströme von Bromwasserstoff entweichen und aus der Lösung

beginnen sich allmählich Kristalle abzuscheiden. Zur Vollendung der Reaktion läßt man noch zwei Stunden in einem mit Chlorkalciumrohr verschlossenen, Gefäße stehen und filtriert die sich mittlerweile fast vollständig ausgeschiedene Bromverbindung ab. Das die Kristalle rotbraun färbende Brom wird durch Auswaschen mit Chloroform größtenteils entfernt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ. Aus Benzol oder Eisessig umkristallisiert erhält man die bekannten gelben Kristalle des 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-disulfids.

0,1978 gr Substanz gaben 0,2498 gr AgBr.
0,1728 gr Substanz gaben 0,1352 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2Br_4S_2$	Gefunden:
Molgew.: 593,90	
Br = 53,83	53,74
S = 10,80	10,74.

Acetylverbindung. 0,5 gr des aus Benzol umkristallisierten 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-disulfids werden in wenig Essigsäureanhydrid gelöst und ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Nachdem man $^1/_2$ Stunde stehen gelassen hat, fällt man vorsichtig mit Wasser aus und saugt die sich als kristallinischer Niederschlag auf dem Boden des Gefäßes absetzende Acetylverbindung ab. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man feine Nadeln, die bei 163° schmelzen, und die zur Analyse im evakuierten Röhrenexsikkator getrocknet werden.

0,1462 gr Substanz gaben 0,1612 gr AgBr
und 0,1030 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4Br_4S_2$	Gefunden:
Molgew.: 677,93	
Br = 47,15	46,92
S = 9,46	9,67.

Einwirkung von Chlor auf 1,4 Benzylkresol-3-benzylsulfid, 1,4 Kresol-3-benzylsulfid, 1,4 Carbäthoxykresol-3-disulfid und 1,4 Kresol-3-merkaptan.

Die Einwirkung von Chlor auf den Mono-, den Dibenzyläther, das Carbäthoxykresol-3-disulfid und das 1,4-Kresol-3-merkaptan führte zu demselben Chlorierungsprodukte, einem Ketochlorid, über dessen mögliche Konstitution im allgemeinen Teil berichtet wurde.

Die Chlorierungsversuche der erwähnten Produkte wurden unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt. Die Beobachtungen, die dabei gemacht wurden, waren die gleichen, Erwärmung und Gelbrotfärbung. Am lebhaftesten wirkte Chlor auf das 1,4-Kresol-3-merkaptan ein, dessen Chloroformlösung sich stark erwärmte. Der Rückstand dieses Produktes zeigte einen ausgeprägten Geruch nach Chlorschwefel.

1 gr einer der genannten Verbindungen wird in 5 ccm Chloroform gelöst und Chlor eingeleitet. Unter Erwärmung und Entwickelung von Salzsäuredämpfen färbt sich die Lösung zuerst gelb, dann wein- bis dunkelrot. Nachdem man längere Zeit chloriert und sich überzeugt hat, daß Chlor im Überschuß angewandt worden ist, gießt man das Chlorierungsgemisch in eine kleine Glasschale und dunstet das Chloroform im Vakuumexsikkator ab. Der Rückstand ist ein gelblichrotes zähflüssiges Öl, das trotz häufigen Versuchen niemals in fester Form erhalten wurde.

Da bei den Chlorierungen der Benzyläther das freiwerdende Benzylchlorid die Augen heftig zu Tränen reizt, so ist bei diesen Versuchen Vorsicht und Arbeiten unter dem Abzuge geboten.

Das Chlorierungsprodukt reagiert heftig mit Aminen, unter Bildung schwarzer unlöslicher Verbindungen.

Bringt man einen Tropfen desselben mit Ammoniak zusammen, so entsteht sofort eine Rotbraunfärbung, die in schwarz übergeht. Das ausgeschiedene Produkt ist eine schwarze schmierige Masse.

Eine Lösung des Chlorierungsproduktes in Eisessig und wenig Ameisensäure erzeugt mit Toluidin eine rotbraune Trübung. Auf Zusatz von Wasser wird eine schwarze Schmiere erhalten, die sich nach längerem Stehen und Behandeln mit Wasser nicht verbesserte.

Mit Anilin tritt unter denselben Versuchsbedingungen zuerst Rotbraunfärbung, dann Farbvertiefung über violett zu schwarz auf. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und Wasser setzt sich auf dem Boden des Gefäßes ein schwarzes Harz ab, das in dieser Flüssigkeit einige Stunden stehen gelassen und zu reinigen versucht wurde. Eine Umkristallisation aus den verschiedensten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln führte nicht zum Ziele. Die besten Resultate lieferte die Behandlung mit Äther. Das Wasser wird sorgfältig entfernt, das Harz mit Äther übergossen und mit einem Glasstabe bearbeitet. Nach längerem Stehen im verkorkten Gefäße erhält man die Anilinverbindung kristallinisch; man filtriert ab und wäscht mit Äther gut aus. Das auf

diese Weise erhaltene Produkt ist beständig und kann an der Luft getrocknet werden. Die Anilinverbindung ist schwarz gefärbt. Erhitzt man sie auf dem Wasserbade, so geht sie in ein schwarzes Harz über, das beim Erkalten nicht wieder fest erhalten werden konnte. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme von Eisessig, in dem sie schwer löslich ist. Aus dem Äther scheiden sich beim Abdunsten die schmierigen Bestandteile aus. Die Analyse der lufttrockenen Anilinverbindung ließ auf das Vorhandensein von zwei Chloratomen und dem Eintritt von zwei Anilinresten schließen.

I. Anilinverbindung aus dem Chlorierungsprodukt des Dibenzyläthers:

0,1382 gr Substanz gaben 0,1002 gr AgCl und 0,0648 gr $BaSO_4$

II. Anilinverbindung aus dem Chlorierungsprodukt des Kresolmerkaptans:

0,0764 gr Substanz gaben 0,0528 gr AgCl und 0,0432 gr $BaSO_4$

III. Anilinverbindung aus einem zweiten Chlorierungsprodukt des Kresolmerkaptans:

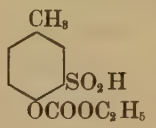
0,1752 gr Substanz gaben 0,1298 gr AgCl und 0,0798 gr $BaSO_4$

IV. 0,1346 gr Substanz gaben 8,3 ccm N bei 21° C und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{38}H_{30}O_2Cl_4N_4S_2$	Gefunden:			
Molgew.: 780,26	I.	II.	III.	IV.
Cl = 18,18	17,93	17,09	18,32	—
S = 8,22	6,44	7,76	6,25	—
N = 7,18	—	—	—	6,88

Über die mutmaßliche Konstitution dieser Verbindung siehe die Einleitung.

1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfinsäure.



10 gr rohes 1,4 Carbäthoxykresol-3-sulfochlorid und 6,7 gr Natriumbikarbonat werden in eine kalte Lösung von 11 gr kristallisiertem Natriumsulfit in 50 ccm Wasser eingetragen. Unter sofortiger mäßiger Kohlensäureentwickelung und schwacher Erwärmung beginnt das Sulfochlorid in Lösung zu gehen. Nach etwa einer Stunde ist alles gelöst; der sich eventuell auf dem Boden absetzende Niederschlag muß durch Wasser wieder in Lösung gebracht werden können. Geringe Mengen Verunreinigungen werden abfiltriert und das schwach gelb gefärbte Filtrat in Eiswasser abgekühlt. Zu dieser Lösung fügt man vorsichtig unter fortwährendem Umrühren eine Mischung von 3 Teilen $^2/_1$ normaler und 1 Teil konzentrierter Salzsäure hinzu. Unter starkem Aufschäumen durch die freiwerdende Kohlensäure erhält man die Carbäthoxykresolsulfinsäure direkt kristallinisch, sodaß sie sofort abfiltriert werden kann. Versuche, die ohne Kühlung angestellt wurden, ergaben stets zuerst ein Öl, das aber, mit fester Sulfinsäure angerieben, sofort erstarrte. Die Ausbeute beträgt 4,5—5 gr, das sind 55—60% der theoretisch berechneten Menge.

Die geringe Ausbeute erklärt sich aus der leichten Verseifbarkeit der Carbäthoxykresolsulfinsäure. Die geringe Temperaturerhöhung genügt schon, um die Carbäthoxygruppe abzuspalten. Wird das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat der Carbäthoxykresolsulfin-

säure mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdunsten lassen, so bleibt ein Öl als Rückstand, das aber mit einem Glasstabe angerieben, sofort erstarrt. Es ist identisch mit der später beschriebenen Kresolsulfinsäure.

Die rohe Carbäthoxykresolsulfinsäure wird zur Befreiung von geringen Mengen anorganischer Verunreinigungen in Äther gelöst, abfiltriert und der Äther abdunsten lassen. Die als derbe Kristallkruste zurückbleibende Carbäthoxykresolsulfinsäure wird aus Benzol, Benzin oder Methylalkohol und Wasser umkristallisiert. Aus verdünntem Methylalkohol kristallisiert sie in kräftigen hellglänzenden monoklinen Kristallen. Sie ist leicht löslich in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin und Wasser. Mit Alkali tritt schon bei ziemlich niedriger Temperatur Verseifung zu Kresolsulfinsäure ein. Die 1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfinsäure schmilzt bei 102°, wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt tritt Zersetzung ein. Aus ihrer ammoniakalischen Lösung wird durch Silbernitrat das weiße Silbersalz ausgefällt.

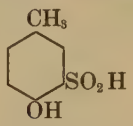
Die Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung auf die Carbäthoxykresolsulfinsäure ergab ölige Produkte, die nicht weiter untersucht wurden.

Zur Analyse wurde die Sulfinsäure aus Benzol-Benzin umkristallisiert und im evacuierten Röhrenexsikkator getrocknet.

0,1648 gr Substanz gaben 0,1564 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5S$	Gefunden:
Molgew.: 244,17	
S = 13,13	13,03

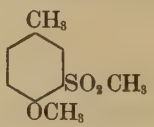
1,4-Kresol-3-sulfinsäure.



2 gr 1,4 Carbäthoxykresol-3-sulfinsäure werden mit 10 ccm Natronlauge übergossen und auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach kurzer Zeit ist die Verseifung fertig. Man säuert mit Salzsäure an und schüttelt die saure Lösung mehrmals mit Äther aus. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt die 1,4-Kresol-3-sulfinsäure als sehr bald beim Anreiben fest werdendes Öl zurück. Der Luft längere Zeit ausgesetzt, zieht sie begierig Wasser an und zerfließt, weshalb sie nicht analysiert wurde, sondern direkt in den Dimethyläther übergeführt wurde. Versetzt man die Kresolsulfinsäure mit ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man eine tiefindigoblaue Färbung. Durch Wasser wurde daraus ein rotbraunes Produkt ausgefällt, das aber nicht weiter untersucht wurde.

Die Reaktion der Kresolsulfinsäure mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung ergab auch hier ölige Produkte, die keiner weiteren Untersuchung unterzogen wurden.

1,4-Kresol-3-sulfinsäuremethylester.



Den Dimethyläther erhält man durch Lösen der 1,4-Kresol-3-sulfinsäure in Alkali und Schütteln mit

Dimethylsulfat. Zweckmäßiger ist es, direkt die bei der Verseifung der Carbäthoxykresolsulfinsäure erhaltene alkalische Lösung zu benutzen.

2 gr Carbäthoxykresolsulfinsäure werden mit 10 ccm Natronlauge verseift, mit 10 bis 15 ccm Wasser verdünnt und mit 1½ bis 2 ccm Dimethylsulfat geschüttelt. Der Dimethyläther fällt aus der alkalischen Lösung zuerst als Öl aus, wird aber nach kurzer Zeit fest. Man filtriert, oder gießt die Flüssigkeit ab und trocknet auf Ton oder Filtrierpapier. Die Ausbeute ist gut.

Der Dimethyläther ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Benzin und Wasser. Er kristallisiert aus Benzol-Benzin, verdünntem Alkohol und aus Wasser in feinen langen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 88° liegt. Zur Analyse wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und drei Stunden im Röhrenexsikkator bei 60—70° getrocknet.

0,1658 gr Substanz gaben 0,1922 gr $BaSO_3$

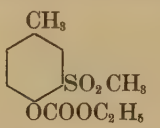
Berechnet für $C_9H_{12}O_3S$	Gefunden:
Molgew.: 200,17	
S = 16,02	15,92

Das 1,4-Methylkresol-3-sulfinsaures Methyl ist identisch mit 1,4-Methylkresol-3-methylsulfon, denn dasselbe Produkt kann durch Oxydation des 1,4-Methylkresol-3-methylsulfids erhalten werden.

1 gr Methylkresolmethylsulfid wird in 5 ccm Eisessig gelöst und unter Erwärmen mit Perhydrol im Überschuß oxydiert. Läßt man über Nacht stehen, so hat sich das Sulfon zum Teil schon in feinen

langen Nadeln abgeschieden, die abfiltriert werden. Aus dem Filtrat kann durch nochmalige Oxydation eine zweite Kristallisation erreicht werden. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man lange Nadeln, deren Schmelzpunkt mit dem aus der Kresolsulfinsäure gewonnenen Produkt übereinstimmt. Der Mischschmelzpunkt beider Methylverbindungen ergab keine Erniedrigung.

1,4-Carbäthoxykresol-3-sulfinsäuremethylester.



2 gr Carbäthoxykresolsulfinsäure werden in wenig verdünntem Ammoniak gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2 gr Silbernitrat in kleinen Portionen versetzt. Das Silbersalz der Carbäthoxykresolsulfinsäure fällt sofort als milchigweißer Niederschlag aus. Die Lösung muß schwach ammoniakalisch gehalten werden. Entsteht auf Zusatz von Silbernitrat kein erheblicher Niederschlag mehr, so filtriert man ab und trocknet kurze Zeit im Vakuumexsikkator. Das Produkt färbt sich an der Oberfläche rotbraun bis schwarz, was auf der leichten Zersetzbarkeit des Silbersalzes beruht. Das carbäthoxykresolsulfinsaure Silber bringt man in einen kleinen Erlemeyer, übergießt mit wenig Methylalkohol und gibt vorsichtig Jodmethyl hinzu. Die Reaktion setzt sehr heftig ein, der Alkohol gerät in lebhaftes Sieden. Zur Vervollständigung derselben erhitzt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler,

läßt erkalten, verdünnt mit Äther, filtriert von ausgeschiedenem Jodsilber ab und wäscht dieses mehrmals mit Äther aus. Das Filtrat läßt man abdunsten und erhält den Carbäthoxykresolsulfinsäuremethyläther in derben Kristallen.

Er ist leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Benzin. Aus Benzol-Benzin kristallisiert er mit ½ Molekül Benzol aus, was aus den zu niedrigen Analysenwerten gefolgert werden muß. Aus Methylalkohol umkristallisiert, erhält man glänzende Prismen, die bei 121° schmelzen. Die Analyse aus dieser Kristallisation stimmt mit dem berechneten Wert überein.

Das aus Benzol-Benzin umkristallisierte 1,4-Carbäthoxykresol-3-methylsulfon ergab folgende Analysenwerte:

I. 0,1788 gr Substanz gaben 0,1412 gr $BaSO_4$
II. 0,1742 gr Substanz gaben 0,1382 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_5S + \frac{1}{2} C_6H_6$	Gefunden:	
Molgew.: 297,20	I.	II.
S = 10,79	10,84	10,89

Die Kristallisation aus Methylalkohol ergab folgende Analyse:

0,1716 gr Substanz gaben 0,1558 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_5S$	Gefunden:
Molgew.: 258,18	
S = 12,42	12,47

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern:

Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. Th. Zincke

unter dessen Leitung die Arbeit entstand,

Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. K. v. Auwers

und **Herrn Prof. Dr. K. Fries**

für ihre gütige Unterstützung und ihren mir stets gern erteilten Rat meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 3. Januar 1886 wurde ich, *Karl Arnold,* evangelischen Bekenntnisses und preußischer Staatsangehörigkeit zu Rhenegge (Fürstentum Waldeck) als Sohn des Landwirts und Vorstehers der kath. apost. Gemeinde geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule meines Geburtsortes. Herbst 1897 trat ich in die Oberrealschule zu Marburg ein, die ich Sommer 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Im W. S. 1908 bezog ich die Universität Marburg um Chemie zu studieren.

Am 10. November 1910 bestand ich das Verbandsexamen in anorganischer, am 1. Juni 1911 in organischer Chemie, und am 17. Juni 1914 das Examen rigorosum.

Seit 1. Juli bin ich Assistent am Chemischen Laboratorium der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.

Am 10. Januar 1915 wurde ich als Ersatzreservist zur Ausbildung eingezogen und rückte am 25. März zum Res. Inftr. Regt. 251 der Armee Hindenburg ins Feld.